



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

Numéro de publication:

**0 353 170  
A1**

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

Numéro de dépôt: 89420277.9

Int. Cl.<sup>5</sup>: **G 21 C 21/18**

Date de dépôt: 26.07.89

Priorité: 28.07.88 FR 8810449

Date de publication de la demande:  
31.01.90 Bulletin 90/05

Etats contractants désignés: DE ES FR SE

Demandeur: **CEZUS Compagnie Européenne du Zirconium**  
Tour Manhattan - La Défense 26, Place de l'Iris  
F-92400 Courbevoie (FR)

Inventeur: **Boutin, Jean**  
7, rue Franz Schubert  
F-38400 Saint-Martin d'Hères (FR)

**Lamaze, Airy-Pierre**  
40, rue Thiers  
F-38000 Grenoble (FR)

**Moulin, Luc**  
24, rue Linné  
F-75008 Paris (FR)

Mandataire: **Séraphin, Léon et al**  
**PECHINEY 28, rue de Bonnel**  
F-69433 Lyon Cedex 3 (FR)

**Procédé de fabrication d'un élément métallique absorbeur de neutrons et élément obtenu.**

L'invention a pour objet un procédé de fabrication d'un élément métallique absorbeur de neutrons gainé comprenant les opérations suivantes :

a) on prépare des produits métalliques compactables comprenant (% en masse) :

. Hf = au moins 25%

. Zr et/ou alliages de Zr = 0 à 75%

. Ti et/ou alliages de Ti = 0 à 75%

. alliages Hf-Zr de teneur en Zr < 55% = 0 à 75%

. alliages Hf-Ti de teneur en Ti < 55% = 0 à 75%

. éléments métalliques absorbants pour les neutrons et fondant à plus de 400° C : < 0,2%

. autres éléments métalliques fondant à plus de 400° C, 0 à la solde, ce solde étant inférieur à 5% ;

b) on introduit une partie au moins de ces produits dans un récipient métallique ayant une extrémité ouverte ;

c) on les comprime dans ce récipient, ou on les a comprimés avant leur introduction dans le récipient

d) on répète si nécessaire les introductions et compressions desdits produits jusqu'à remplir le récipient à au moins 95% ;

e) on ferme l'extrémité ouverte du récipient par soudage d'un couvercle ou d'un bouchon en assurant un vide

intérieur.

L'invention a aussi pour objet l'élément absorbeur de neutrons obtenu. Cet élément est employé par exemple comme constituant d'un dispositif de contrôle d'un réacteur nucléaire.

## Description

## PROCEDE DE FABRICATION D'UN ELEMENT METALLIQUE ABSORBEUR DE NEUTRONS ET ELEMENT OBTENU

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un élément absorbeur de neutrons, utilisable par exemple comme constituant d'une d'une barre de contrôle de réacteur nucléaire à eau, ainsi que l'élément absorbeur de neutrons obtenu.

L'article "Development Of zircaloy Clad Hafnium Rods for BWR Long Life Neutron Absorbers", de KUWAE-M.OBATA-K.SATO-S.SHIMA- J.of Nuclear Science and Technology, 23(2), pp.185-187 (Feb.1986), décrit la fabrication de barres de hafnium gainées de zircaloy pour remplacer des absorbeurs de neutrons à base de carbone de bore, et rappelle que Hf est un absorbeur de neutrons plus durable que le carbure de bore.

La fabrication d'une barre en Hf, commençant par une fusion sous vide et se poursuivant par des corroyages à chaud et éventuellement à froid, avec des traitements thermiques, est un processus complexe, et le gainage d'une telle barre par du zircaloy 2, décrit par l'article précédent, est également compliqué et coûteux.

La demanderesse a cherché à mettre au point un élément absorbeur à base de hafnium plus simple à fabriquer et plus économique.

## EXPOSE DE L'INVENTION

L'invention a pour premier objet un procédé de fabrication d'un élément métallique absorbeur de neutrons pour utilisation dans un dispositif de contrôle d'un réacteur nucléaire, ledit élément comprenant du hafnium et étant revêtu d'un gainage peu ou pas absorbant pour lesdits neutrons. Selon l'invention, ce procédé comprend les opérations suivantes:

a) on prépare des produits métalliques comprenant (%) en masse), par nature d'élément ou alliage :

. Hf = au moins 25%

. Zr et/ou alliages de Zr = 0 à 75%

. Ti et/ou alliage de Ti = 0 à 75%

. alliages Hf-Zr de teneur en Zr < 55% = 0 à 75%

. alliages Hf-Ti de teneur en Ti < 55% = 0 à 75%

. éléments métalliques absorbants pour les neutrons et fondant à plus de 400°C : < 0,2% et de préférence < 0,1%

. autres éléments métalliques fondant à plus de 400°C: 0 à le solde, ce solde étant inférieur à 50% ;

b) on introduit une partie au moins de ces produits dans un récipient métallique ayant une extrémité ouverte ;

c) on comprime lesdits produits dans ce récipient, ou on les a comprimés avant leur introduction dans le récipient ;

d) on répète si nécessaire les introductions et compressions desdits produits jusqu'à remplir le récipient à au moins 95%, en obtenant une densité apparente des produits comprimés supérieure à 80% de la densité à

l'état massif ;

e) on ferme l'extrémité ouverte du récipient par soudage d'un couvercle ou d'un bouchon métallique en assurant un vide Intérieur d'air meilleur que 1,3pa (= 10<sup>-2</sup> mm de mercure), par une méthode telle que bombardement d'électrons, soudage laser, soudage à l'arc sous argon avec scellage après mise sous vide ou sous gaz neutre tel que l'hélium de l'intérieur du récipient.

Les éléments absorbants de l'invention sont ainsi entièrement métalliques, les produits métalliques compactables comprenant notamment des cristaux et/ou des copeaux et/ou de l'éponge, le terme "cristaux" désignant ici les dépôts métalliques d'électrolyse, le terme "copeaux" désignant les fragments métalliques résultant d'opérations d'usinage telles que le tournage, le fraisage, le perçage ainsi qu'éventuellement de petites chutes de volume unitaire en général inférieur à 1cm<sup>3</sup>, et le terme "éponge" désignant les produits issus d'une réduction par Mg ou réduction Kroll dans le cas de Hf, Zr et Ti.

Le hafnium utilisé comprend de préférence des cristaux d'électrolyse représentant au moins 25% de la masse totale des produits et ayant des teneurs moyennes en H et en Cl respectivement inférieures à 40ppm et à 50ppm.

Les produits utilisés peuvent comprendre par ailleurs, éventuellement en plus des cristaux d'électrolyse en Hf, des cristaux d'électrolyse en Zr et/ou Ti, ayant aussi des teneurs en H et Cl respectivement inférieures à 40ppm et 50ppm.

Les cristaux d'électrolyse en Hf méritent une attention particulière puisqu'ils constituent de préférence la totalité ou une partie notable de la charge correspondant à l'intérieur de l'élément absorbeur de neutrons de l'invention. De façon typique, ces cristaux ont une masse volumique apparente allant de 2 à 6 g/cm<sup>3</sup> et, individuellement, une taille variable allant de 0,1 mm à 3 ou 4 mm, avec un aspect massif ou aiguillé selon les conditions d'électrolyse. Ils sont souvent groupés en agrégats, correspondant à la croissance simultanée des dendrites ou aiguilles selon plusieurs axes cristallographiques, la taille de ces agrégats allant alors typiquement de 3 mm à 2 cm. Les agrégats les plus grands sont soit éliminés pour cette utilisation, soit fragmentés par exemple par broyage pour revenir à une taille inférieure, typiquement moins de 0,5 à 0,3 fois le diamètre ou l'épaisseur du produit compacté à obtenir.

A la sortie de l'électrolyse, qui a typiquement eu lieu dans un bain de chlorures fondus, les cristaux d'électrolyse en Hf sont le plus souvent lavés et séchés. Leurs teneurs en H et Cl à ce stade, habituellement inférieures à respectivement 40 et 50 ppm, peuvent être abaissées à moins de 25 à 30 ppm, grâce à un réglage soigné des conditions d'électrolyse, éventuellement complété par un séchage plus poussé que le séchage à l'ambiante :

entre 150 et 300°C sous vide meilleur que 1,3Pa ou sous gaz inerte.

On peut aller encore plus loin dans la purification en H et Cl, en soumettant les cristaux d'électrolyse, non pas à ce traitement entre 150 et 300°C, mais à un traitement de 8h à 48h entre 1000 et 1250°C et typiquement de 16h à 32h entre 1050 et 1150°C, sous vide meilleur que 1 mPa. On obtient alors des teneurs résiduelles en H et Cl respectivement inférieures à 20 ppm et 10 ppm.

Lorsqu'on utilise également des cristaux d'électrolyse en Zr et/ou en Ti, les mêmes traitements peuvent être appliqués séparément ou simultanément. Selon la densité linéaire en Hf désirée et selon le poids d'élément désiré, en fonction aussi des possibilités d'approvisionnement, divers métaux purs et alliages peuvent être choisis pour former la charge. On peut ainsi aller de 25 à 100% Hf pour l'intérieur de l'élément, et par exemple alléger au maximum l'élément avec des cristaux ou copeaux de Ti ou alliage.

La compression, à laquelle se prêtent bien en particulier les cristaux d'électrolyse en Hf, notamment par suite de leur proportion de vides élevée traduite par une masse volumique apparente faible, peut être faite à deux stades :

- soit avant l'introduction dans le récipient de gainage, les produits compactables, dont le mélange a s'il y a lieu été homogénéisé, étant comprimés par exemple sous forme de comprimés ou pastilles ("pellets") rentrant dans le récipient avec un jeu faible, typiquement moins de 0,5 mm au diamètre ;
- soit après introduction, en général en plusieurs fois, dans le récipient, les compressions avec un outil rentrant dans le récipient, de préférence avec un jeu réduit, étant faites en général en au moins deux fois.

Lorsqu'on part de tels comprimés ou "pellets", le ou les "pellets" introduits dans le récipient peuvent être recomprimés.

Le remplissage du récipient et la compression sont habituellement réglés de façon que la mise en place du bouchon ou couvercle à souder sur le récipient laisse une hauteur intérieure libre inférieure à 3mm, et de préférence inférieure à 1mm. La densité apparente des produits comprimés est supérieure à 80% de leur densité moyenne à l'état massif et typiquement comprise entre 85 et 95% de cette densité.

De façon habituelle, on mélange les produits avant de les compresser ou de les introduire dans ledit récipient métallique, de façon à obtenir le long de ce récipient fermé ou élément, des variations de masse en Hf par unité de longueur ou de surface utile inférieures à 2% relatif, ou même inférieures à 1% relatif.

Il est possible de faire varier les teneurs ou la densité de Hf le long de l'élément absorbeur lorsque cela est souhaité, par exemple par l'une des deux méthodes suivantes :

- en préparant des comprimés à partir de lots de produits différant par leurs teneurs en Hf, et en les entassant dans le récipient pour réaliser des teneurs en Hf variant de façon discrète le long de ce récipient fermé devenu l'élément ;

- en introduisant dans le récipient en une ou plusieurs séquences, une quantité de Hf et éventuellement d'alliage contenant du Hf augmentant de façon continue d'une extrémité à l'autre du récipient, ainsi que en même temps une quantité de métal ou alliage moins chargé en Hf allant en décroissant, et en les comprimant ensemble après chaque séquence d'introduction, ou à la fin avant de fermer l'extrémité du récipient. On obtient ainsi une variation continue de la teneur ou densité surfacique en Hf le long de l'élément absorbeur.

Le récipient métallique et son couvercle sont en tout métal ou alliage suffisamment résistant à la corrosion dans le réacteur à 350°C environ. Un acier inoxydable, de préférence un austéno-ferritique à bas carbone ou stabilisé, par exemple un AISI 316L, est particulièrement approprié par sa résistance à la corrosion, son aptitude à la conformation en récipient et sa soudabilité. On peut aussi se référer pour le choix du métal ou alliage du récipient au métal ou alliage de la structure du dispositif de contrôle, selon le mode de fixation envisagé pour l'élément absorbeur de l'invention.

On peut remarquer que, par suite de la nature du récipient et de son contenu, il est possible de modifier la forme du récipient rempli et fermé, devenu un élément absorbeur, par conformation modérée à froid ou à tiède à moins de 260°C, produisant par exemple un allongement de moins de 30%, ou une modification de largeur pour la fixation sur le dispositif de contrôle.

L'invention a pour deuxième objet l'élément métallique absorbeur de neutrons obtenu, qui est rempli de produits métalliques compactés comprenant au moins 25% de cristaux d'électrolyse en Hf dont les formes sont bien reconnaissables. La teneur locale en Hf peut varier par paliers le long de cet élément, ou encore de façon continue d'une extrémité à l'autre, typiquement d'au moins 10% relatif. En plus des cristaux et éventuellement des copeaux en Hf, et par exemple pour ajuster la masse de l'élément, cet élément peut contenir aussi au moins 20% de cristaux ou copeaux de Zr ou alliage et/ou de Ti ou alliage. Une partie des éléments Hf, Ti et/ou Zr peut être sous forme d'éponge.

#### AVANTAGES DE L'INVENTION

Ils sont nombreux :

- utilisation préférée de Hf pur (cristaux d'électrolyse) sans transformation compliquée et coûteuse ;
- souplesse vis-à-vis des sources de métaux ou alliages ;
- ajustement facile de la masse de Hf ;
- possibilité de faire varier la teneur en Hf le long de l'élément ;
- possibilité de modifier la masse totale pour une masse en Hf contenu donnée ;
- simplicité du procédé de fabrication.

#### EXEMPLES

Les exemples qui suivent permettent d'illustrer certains aspects de l'invention.

**Exemple 1 :**

on utilise un tube en acier inoxydable (AISI 316L) d'épaisseur 0,8 mm - de diamètre intérieur 2,5 mm - de longueur 1000 mm, fermé à son extrémité inférieure par un bouchon soudé de hauteur 10 mm. Ce tube est maintenu vertical pour le remplissage. On introduit en 3 fois, suivies chacune d'une pressée au moyen d'une aiguille, à extrémité plane de diamètre 8,2 mm, 625 g de cristaux d'électrolyse en Hf, le niveau final des cristaux comprimés se trouvant à environ 5,5 mm en-dessous de l'ouverture d'extrémité du récipient. Le bouchon de hauteur 10 mm est ensuite mis en place sans difficulté il reste alors un jeu moyen de 0,5 mm sous son fond. Le soudage du bouchon avec mise sous vide de l'intérieur est fait comme d'habitude en soudure latérale traversant l'extrémité du tube.

Dans cet exemple, le récipient fermé est rempli à 98% et la densité apparente de la couche de cristaux Hf comprimés est d'environ 85%.

**Exemple 2 :**

on utilise un tube identique à celui de l'exemple 1, à l'exception de sa longueur qui est de 1400 mm. On prépare 75 comprimés ou pastilles de diamètre 8,2 mm et de hauteur unitaire 20 mm, à partir de fractions égales d'un mélange de :

- cristaux d'électrolyse Hf : 207 g (37,5%)
- copeaux de zircaloy 4 : 345 g

Dans cet état précomprimé, le volume apparent total des comprimés est de 79,2 cm<sup>3</sup> et leur volume théorique total déduit des masses spécifiques est de 207/13,29 + 345/6,5 = 68,65 cm<sup>3</sup>.

La densité apparente des cristaux et copeaux comprimés est donc de 86,7%.

On introduit 40 comprimés dans le tube et on en effectue une première recompression, diminuant leur hauteur totale d'environ 10 mm par élargissement et par densification. On introduit les 35 autres comprimés dans le tube, et on reprend la recompression, avec une pression un peu plus forte, amenant la hauteur supérieure du dernier "pellet" à environ 5,5 mm de l'extrémité ouverte du récipient. Dans cet état, les "pellets" s'étant un peu élargis et s'étant écrasés, la densité apparente ou densité relative des cristaux et copeaux comprimés est de 88%.

La mise en place du bouchon et son soudage se font comme précédemment.

**Exemple 3**

on utilise un tube identique à celui de l'exemple 2 et les mêmes natures et quantités de produits compactables, ceux-ci étant toutefois répartis de façon différente en 3 lots de même masse 184 g :

- 1er lot : cristaux Hf 60g (32,5%) - copeaux zircaloy 124 g
- 2ème lot : cristaux Hf 69g (37,5%) - copeaux zircaloy 115g
- 3ème lot : cristaux Hf 78g (42,5%) - copeaux zircaloy 102g

On prépare à partir de fractions égales en masse de chacun des lots : 26 comprimés pour le 1er lot, 25 pour le 2ème lot et 24 pour le 3ème lot.

On introduit les 26 comprimés du 1er lot dans le

tube et on effectue une première recompression.

On introduit ensuite les 25 comprimés du 2ème lot dans le tube et on effectue une nouvelle recompression, puis on introduit les 24 comprimés du 3ème lot et on effectue la recompression finale et la fermeture comme dans l'exemple 2.

On obtient ainsi un élément absorbeur de même masse de Hf que l'élément de cet exemple 2, mais avec trois portions de teneurs en Hf différentes.

**Revendications**

1. Procédé de fabrication d'un élément métallique absorbeur de neutrons pour utilisation dans un dispositif de contrôle d'un réacteur nucléaire, ledit élément comprenant du hafnium et étant revêtu d'un gainage peu ou pas absorbant pour lesdits neutrons, caractérisé en ce qu'il comprend les opérations suivantes :

a) on prépare des produits métalliques compactables comprenant (% en masse) :

. Hf = au moins 25%

. Zr et/ou alliages de Zr = 0 à 75%

. Ti et/ou alliages de Ti = 0 à 75%

. alliages Hf-Zr de teneur en Zr < 55% = 0 à 75%

. alliages Hf-Ti de teneur en Ti < 55% = 0 à 75%

. éléments métalliques absorbants pour les neutrons et fondant à plus de 400°C : < 0,2%

. autres éléments métalliques fondant à plus de 400°C, 0 à le solde, ce solde étant inférieur à 50% ;

b) on introduit une partie au moins de ces produits dans un récipient métallique ayant une extrémité ouverte ;

c) on comprime lesdits produits dans ce récipient, ou on les a comprimés avant leur introduction dans le récipient ;

d) on répète si nécessaire les introductions et compressions desdits produits jusqu'à remplir le récipient fermé à au moins 95% ;

e) on ferme l'extrémité ouverte du récipient par soudage d'un couvercle ou d'un bouchon métallique en assurant un vide intérieur d'air meilleur que 1,3Pa.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le hafnium utilisé comprend des cristaux d'électrolyse représentant au moins 25% de la masse totale des produits, ces cristaux ayant des teneurs en H et Cl respectivement inférieures à 40ppm et à 50ppm.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans lequel les produits utilisés comprennent des cristaux d'électrolyse en Zr et/ou en Ti, ayant des teneurs en H et en Cl respectivement inférieures à 40ppm et à 50ppm.

4. Procédé selon la revendication 2 ou la revendication 3, dans lequel les cristaux d'électrolyse utilisés ont des teneurs moyennes en H et Cl respectivement inférieures à 25 et 30 ppm.

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel on a traité préalablement les cristaux d'électrolyse utilisés entre 150 et 300°C sous vide ou sous gaz inerte.

6. Procédé selon la revendication 3, dans lequel on a préalablement traité les cristaux d'électrolyse utilisés 8h à 48h entre 1000 et 1250°C, et de préférence 16h à 32h entre 1050 et 1150°C.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel on mélange les produits compactables avant de les comprimer et/ou introduire dans ledit récipient métallique, de façon à obtenir le long de ce récipient fermé ou élément des variations de masse en Hf par unité de longueur ou de surface utile inférieures à 2% relatif.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel on réalise des teneurs en Hf variant de façon discrète le long dudit récipient fermé ou élément en préparant des comprimés à partir de lots de produits compactables ayant des teneurs en Hf différentes avant de les introduire dans le récipient.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel on réalise une variation continue de la densité en Hf le long d'un récipient, en y introduisant en une ou plusieurs séquences, une quantité de Hf et/ou d'alliage contenant du Hf augmentant de façon continue d'une extrémité à l'autre du récipient,

en même temps qu'une quantité de métal ou alliage non chargé ou moins chargé en Hf allant alors en décroissant, et en les comprimant après chaque séquence d'introduction ou à la fin avant de fermer l'extrémité du récipient.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lesquelles le récipient métallique et son couvercle sont en acier inoxydable, par exemple en AISI 316L.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'élément ou récipient rempli est allongé ou conformé par conformation à froid ou à moins de 260°C.

12. Élément métallique absorbeur de neutrons rempli de produits compactés contenant au moins 25% de Hf.

13. Élément selon la revendication 12, contenant au moins 25% de cristaux d'électrolyse en Hf.

14. Élément selon l'une quelconque des revendications 12 ou 13, dont la teneur locale en Hf varie par paliers.

15. Élément selon l'une quelconque des revendications 12 ou 13, dont la teneur en Hf varie de façon continue d'une extrémité à l'autre, d'au moins 10% relatif.

16. Élément selon l'une quelconque des revendications 12 à 15 contenant en outre au moins 20% de cristaux ou copeaux de Zr ou alliage et/ou de Ti ou alliage.

35

40

45

50

55

60

65

5



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 89 42 0277

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	DE-A-3 437 112 (GENERAL ELECTRIC CO.) * Page 10, alinéa 2; figures; revendications 1,2,4 * ---	1,12	G 21 C 21/18
A	FR-A-1 503 207 (IMPERIAL METAL) * Résumé * ---	1,2,12	
A	FR-A-1 227 586 (BABCOCK & WILCOX) * Titre; page 2, colonne de gauche, dernier alinéa; page 3, colonne de droite, alinéas 2,3; figures 1-3 * -----	1,10,12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			G 21 C 21/00 G 21 C 7/00
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 10-11-1989	Examineur JANDL F.
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b>			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)